

LP18 : Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie, exemples.

Pré-requis : Mécanique quantique. Mécanique analytique, Thermodynamique.

Bibliographie :

LANDAU *Physique Statistique* : Postulats et résultats essentiels de la physique statistique. Très compact. Applications pointues probablement plus intéressantes sur le formalisme canonique.

DIU *Physique statistique* ; référence en français, mais très long. Les postulats et définitions ne sont pas très clairs. Un traitement très complet du GP.

CALLEN *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Super clair et précis sur les définitions et les postulats fondamentaux application sur les polymères.

PERRIN *Les atomes*. Historique (par P.G. DE GENNES) et arguments en faveur de l'hypothèse atomique (1913) plutôt culture générale, .

Objectifs de la leçon :

- Énoncer soigneusement les postulats et définition de la physique statistique.
- Justifier le passage du microscopique réversible au macroscopique irréversible.
- Montrer que les grandeurs thermodynamiques définies sont cohérentes avec la thermodynamique classique.

Introduction

La matière est constituée d'atomes, bien qu'un gaz, par exemple, nous paraisse continu, ses propriétés macroscopiques, décrites par la thermodynamique, sont engendrées par l'agitation incessante des atomes. Les systèmes étudiés par la thermodynamique comportent toujours un nombre de constituants individuels de l'ordre de \mathcal{N}_a . Ce fait essentiel est étudié par la physique statistique, qui donne une justification théorique -des causes, une interprétation physique- au second principe de la thermodynamique, et qui explique le passage d'un monde microscopique où tout les processus sont réversibles à un monde macroscopique irréversible. Son succès a permis au début du XX^e siècle, la validation de l'hypothèse atomique. Mais elle permet aussi de faire des prédictions sur l'évolution des systèmes thermodynamiques

On s'intéresse dans cette leçon à la première étape du formalisme de la physique statistique : le formalisme micro-canonique.

On commencera par introduire les outils de la physique statistique, dans le formalisme micro-canonique, avant de les appliquer pour montrer comment on retrouve les résultats de la thermodynamique (démonstration de la cohérence du nouveau formalisme avec les résultats expérimentaux). Ensuite, on verra comment la connaissance de la structure microscopique permet de faire des prédictions sur l'état macroscopique.

1 Du microscopique au macroscopique.

1.1 Notions de micro-état et de macro-état.

- Le micro-état caractérise le système au niveau microscopique. C'est en quelque sorte une photographie de l'état des constituants du système à un instant.

Définition : Le **micro-état** est l'ensemble des grandeurs qui constitue une description univoque des constituants microscopique du système.

- Pour un système classique, c'est la donnée des positions et des impulsions de toutes les particules du système. Cette liste de positions et de vitesses : $(\vec{q}_1, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, \vec{q}_N)$ est un vecteur de l'espace des phases. Exemple : l'ensemble des positions et des vitesses des atomes dans un gaz.
- La description d'un système quantique est plus simple, puisqu'il suffit de donner tous les nombres quantiques de tous les constituants. C'est le résultat d'une mesure d'état du système (donc un état propre du hamiltonien du système).

C'est une notion abstraite au sens où ce n'est pas une description utile ou utilisable; il faudrait $6\mathcal{N}_a$ coordonnées généralisées pour décrire une mole de gaz monoatomique, mais c'est un intermédiaire théorique puissant, puisque cette notion va permettre de faire le lien avec l'aspect macroscopique.

- Au contraire, la description d'un macro-état est extrêmement simple : Il suffit en effet pour caractériser un système de donner un nombre restreint de paramètres thermodynamiques : pression, température, volume, moment magnétique, masse, nombre de particule, énergie, entropie... La donnée du macro-état, est la donnée du nombre minimal de ces paramètres qui caractérise de manière univoque le système. La mécanique analytique (Théorème de Nœther) montre qu'il suffit de 7 paramètres extensifs (ou 10 pour les systèmes magnétiques) pour décrire un système à l'équilibre : l'énergie E , la quantité de mouvement \vec{P} , et le moment cinétique \vec{L} (et le moment magnétique \vec{M}), lorsqu'on connaît le nombre de particules (la dimension de l'espace des phases) et d'éventuelles contraintes.

Définition : Le **macro-état** est l'ensemble des grandeurs thermodynamiques qui caractérisent le système.

- Il est à noter l'écart énorme entre le nombre de paramètres nécessaire à une description pour ces deux échelles.
- Dans la suite, on se place dans le cadre du formalisme microcanonique :

Définition : Formalisme microcanonique : on considère un *système isolé, à l'équilibre*, d'énergie E , de volume V , et comportant N particules. Ces grandeurs sont des *contraintes extérieures* sur le système. Seuls les micro-états compatibles avec les contraintes extérieures sont *accessibles*.

En effet, le système est isolé, on ne peut donc pas avoir de particules à l'extérieur de la boîte, ou un micro-état avec plus de particules que le nombre initial. L'échange d'énergie avec l'extérieur étant impossible, E_l est identique pour tous les états microscopiques que le système peut occuper.

1.2 Probabilités et statistiques.

1.2.1 Fluctuations microscopiques.

L'agitation thermique fait sans cesse passer le système d'un micro-état à un autre : les atomes s'entrechoquent et changent au cours du temps de vitesse et de position. Au niveau quantique, le problème est plus compliqué puisque les micro-états sont des états propres du hamiltonien du système, ils ne devraient pas y avoir de changement d'état. Pourtant, l'écart moyen ΔE entre deux niveaux d'énergie est proportionnel à $1/N$, où N est le nombre de constituants du système. Or, d'après le principe d'incertitude de Heisenberg,

$$\Delta\tau \geq \frac{\hbar}{\Delta E}.$$

A condition que le système soit suffisamment grand ($N \sim \mathcal{N}_a$), il faudrait observer le système pendant un temps très long¹ pour qu'il soit en effet dans un état stationnaire.

1.2.2 Probabilités :

Pour un système quantique, on définit $\tau(t)$ le temps qu'a passé le système dans le micro-état $\{l\}$ entre 0 et t on appelle probabilité que le système soit dans le micro-état $\{l\}$ le nombre :

$$P_l = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\tau_l(t)}{t}.$$

Pour un système classique, la probabilité d'être rigoureusement dans un état $\{l\}$ serait nulle puisque l'on considère un ensemble de mesure nulle. Aussi définit-on une densité de probabilité $\rho(l)$ qui sera la probabilité que le système soit dans l'état $\{l\}$ à $d^{3N} q d^{3N} \dot{q}$ près : Soit V un voisinage de $\{l\}$ dans l'espace des phases. Soit $\tau_V(t)$ le temps que le système a passé dans ce voisinage entre 0 et t . Alors

$$\rho(l) = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\tau_V(t)}{t}.$$

1.2.3 Moyenne.

On définit la moyenne d'une fonction X définie sur l'espace des états par :

Quantique	Classique
$\langle X \rangle = \sum_l X(l) P_l$	$\langle X \rangle = \int \prod_i dq_i d\dot{q}_i X(l) \rho(l)$

¹Ce temps devient très vite de l'ordre de grandeur de la durée de vie de l'univers.

1.3 Postulat fondamental de la mécanique statistique.

Une bonne image microscopique d'un système macroscopique est celle d'un système en agitation constante passant sans cesse d'un micro-état à un autre. Les transitions entre les états quantiques sont induites par des phénomènes purement aléatoires². Les transitions entre ces états sont très rapides devant le temps d'observation, et le système est sans mémoire c'est-à-dire que lorsque l'on est dans un certain micro-état, on peut au bout d'un temps suffisamment court se retrouver dans n'importe quel autre état.

Postulat : A l'équilibre, tous les micro-états accessibles sont équiprobables

Ce postulat est raisonnable car la *réversibilité* à l'échelle microscopique de tous les processus et le fait que les transitions entre états sont aléatoires empêchent de favoriser un état plutôt qu'un autre. Ce qui valide toutefois ce postulat, c'est la richesse et le succès de la description qui en découle. Insistons : *ce postulat implique la réversibilité des processus microscopiques*, puisque le système revient sans cesse dans tous les états qu'il a visité, et ce, sans prise en compte de l'histoire du système.

Rq : Il est à noter un résultat important pour la mesure de grandeurs *extensives*. En effet, si l'on divise en pensée le système en n sous-systèmes, $X = \sum_i x_i$, l'équiprobabilité des micro-états est équivalente à l'indépendance des sous-systèmes, pour des temps suffisamment longs. Donc en définissant la fluctuation de la grandeur X autour de la moyenne par

$$\Delta X = X - \langle X \rangle,$$

Il est évident que $\langle \Delta X \rangle = 0$, et, pour des variables indépendantes,

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \delta_{ij} \langle (\Delta x_i)^2 \rangle$$

Aussi, comme $\langle X \rangle = \sum_i \langle x_i \rangle$, Alors

$$\begin{aligned} (\Delta X)^2 &= \left(\sum_i \langle x_i \rangle - \sum_i x_i \right)^2 \\ &= \left(\sum_i \Delta x_i \right)^2 \\ &= \sum_i (\Delta x_i)^2 \end{aligned}$$

Comme $X \propto n$, alors $(\Delta X)^2 \propto n$ donc la *variation relative* de X est :

$$\frac{\sqrt{(\Delta X)^2}}{\langle X \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{n}}.$$

n est au plus Le nombre DE particules dans le système. On a donc un résultat important :

Les fluctuations relatives d'un système thermodynamique sont d'autant plus petites que le système est grand.

2 Entropie statistique.

2.1 Définition

Lorsque l'on diminue les contraintes sur un système, (par exemple en retirant une paroi), le nombre de micro-états accessibles ne peut qu'augmenter (puisque tous les états accessibles doivent le rester), et, lorsque l'équilibre est atteint, tous les états sont à nouveau équiprobables.

Donc Ω est croissante lorsque l'on supprime une contrainte.

Si le nombre d'états accessibles initialement est Ω_1 , et que l'on ajoute à notre système un second système sans interaction avec le premier et qui compte Ω_2 micro-états accessibles, on peut écrire le nombre total de micro-états accessibles :

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2.$$

²Parmi les sources de couplage, il y a les interactions gravitationnelles avec l'extérieur, (le système n'est alors pas isolé) mais aussi l'interaction avec des photons virtuels ou avec les fluctuations quantiques du vide, qui sont bien des phénomènes aléatoires. Pour les systèmes classiques on fait l'hypothèse de chaos moléculaire, les chocs entraînent des transitions aléatoire entre micro-états..

On le voit le postulat d'équiprobabilité est très semblable au postulat d'évolution en thermodynamique classique. Pour pousser plus loin l'analogie, introduisons l'entropie statistique :

$$S = k_B \ln \Omega.$$

La constante multiplicative sans dimensions est la pour que la température s'exprime en Kelvin.

2.2 Coïncidence avec la thermodynamique classique.

Divisons un système à l'équilibre en deux sous-systèmes : Alors le nombre de micro états accessibles est $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$, et l'entropie statistique est $S = k_B \ln \Omega = S_1 + S_2$.

Donc l'entropie est additive.

Lors de l'évolution spontanée d'un système, On l'a vu, S est croissante.

Pour satisfaire au troisième postulat de la thermodynamique il faut vérifier de plus que S est fonction convexe de l'énergie, et que c'est une différentielle totale exacte. Il faut pour cela étudier la dépendance de la fonction Ω avec les contraintes extérieures, ce qu'on entreverra sur des exemples. Avec ces trois résultats,

S est une entropie thermodynamique acceptable. Elle rend de plus compte de l'irréversibilité des transformations spontanées macroscopiques.

On définit la température statistique par ³

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}.$$

C'est au moins qualitativement coïncident avec la thermodynamique classique puisque, en considèrent deux sous systèmes isolés 1 d'énergie E_1 et 2 d'énergie E_2 l'énergie totale, constante est notée E . Alors $S(E, E_1) = S(E_1) + S(E_2) = S(E_1) + S(E - E_1)$. Par définition de la valeur la plus probable de $E_1 : E_1^*$,

$$\frac{\partial S}{\partial E_1}(E_1^*) = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_1^*) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E - E_1^*)$$

$$\text{Donc } \frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_2^*}.$$

La température thermodynamique est donc qualitativement en accord avec la notion usuelle de température.

2.3 Densité d'état classique et quantique.

On les étudie sur des exemples

3 Exemples :

3.1 Un modèle simple de polymère.(CALLEN)

dessin : modèle de polymère orthogonal

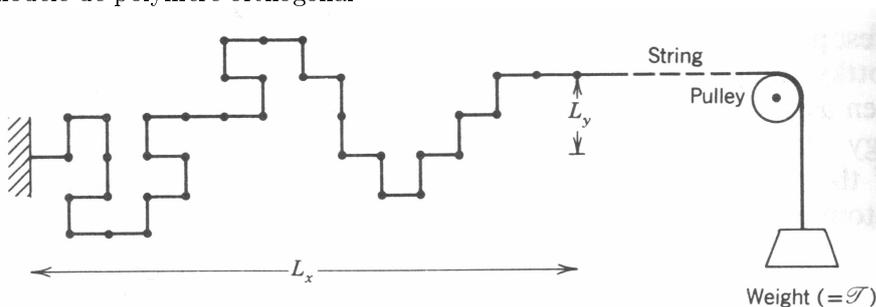


FIGURE 16.4

On affecte à chaque monomère suivant la direction y , une énergie ε , due à l'effort exercé par les autres monomères. Calculons l'entropie à partir du dénombrement des états accessibles : Soit a la longueur d'un monomère.

$$L_x \equiv \frac{L_{x0}}{a} = N_x^+ - N_x^-, \text{ et, similairement, } L_y \equiv \frac{L_{y0}}{a} = N_y^+ - N_y^-.$$

$$\text{avec } N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N,$$

$$\text{et } E \equiv \frac{E_0}{\varepsilon} = (N_y^+ + N_y^-).$$

³Avec cette définition, on le voit, la température a les dimension d'une énergie sur une entropie. Conventionnellement, on choisit que l'entropie est sans dimensions.

On note qu'il est essentiel ici de tolérer une incertitude sur l'énergie δE_0 , sinon, il n'existe presque jamais (au sens mathématique de presque) de micro-état accessible. En pratique, on peut ignorer cette incertitude, qui est de l'ordre des fluctuations de l'énergie soit de $\frac{\delta E_0}{E_0} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$. Donc

$$\begin{aligned} N_x^+ &= \frac{1}{2}(N - E + L_x) & N_x^- &= \frac{1}{2}(N - E - L_x) \\ N_y^+ &= \frac{1}{2}(E + L_y) & N_y^- &= \frac{1}{2}(E - L_y). \end{aligned}$$

Le nombre d'état compatible avec les paramètres extérieurs est (Le problème est équivalent à déterminer le nombre de nombres à 4 chiffres, en imposant le nombre de 0, de 1, de 2, et de 3).

$$\Omega(E_0, L_{x0}, L_{y0}, N) = \frac{N!}{N_x^+! N_x^-! N_y^+! N_y^-!}.$$

Soit, avec l'approximation de Stirling,

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega = N \ln N - N_x^+ \ln N_x^+ - N_x^- \ln N_x^- - N_y^+ \ln N_y^+ - N_y^- \ln N_y^- - \underbrace{N + N_x^+ + N_x^- + N_y^- + N_y^+}_{=0}.$$

Soit, en l'exprimant avec les contraintes :

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= N \ln N - \frac{1}{2}(N - E + L_x) \ln \frac{1}{2}(N - E + L_x) - \frac{1}{2}(N - E - L_x) \ln \frac{1}{2}(N - E - L_x) \\ &\quad - \frac{1}{2}(E + L_y) \ln \frac{1}{2}(E + L_y) - \frac{1}{2}(E - L_y) \ln \frac{1}{2}(E - L_y). \end{aligned}$$

Le dénombrement des états accessibles est terminé, on utilise maintenant le formalisme thermodynamique pour établir les conséquences macroscopiques de la modélisation microscopique. \mathcal{F}_y étant la quantité conjuguée à la quantité extensive L_{y0} , alors \mathcal{F}_y implique :

$$-\frac{\mathcal{F}_y}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_{y0}} = \frac{k_B}{2a} \ln \frac{E - L_y}{E + L_y} = 0.$$

Donc

$$L_y = 0.$$

Or, par définition,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E_0} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln(N - E + L_x) + \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln(N - E - L_x) - \frac{k_B}{\varepsilon} \ln E.$$

On en déduit l'équation d'état du polymère :

$$e^{-2\beta\varepsilon} = \frac{(N - E)^2 - L_x^2}{E^2},$$

où $\beta = 1/k_B T$. Ce type d'équation d'état est très rare car le coefficient thermoélastique associé est négatif, donc étendre le polymère a tendance à le réchauffer! Cela provient du fait que l'élasticité des polymères est gouvernée par l'entropie plutôt que par l'énergie, comme dans un solide; et que contrairement à un gaz, augmenter le volume ne diminue le désordre.

3.2 Le GP classique(DIU, CALLEN (p346))

On étudie un système isolé d'énergie E de N particules identiques restreint à un volume V dont l'énergie est donnée par :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}.$$

La surface ainsi définie n'est pas un volume de l'espace des phases. Pour une énergie donnée, il n'y aurait donc un volume d'espace des phases accessible nul. Pour empêcher cela, comme précédemment, on remarque que l'énergie n'est connue qu'à δE près avec des fluctuations relatives très faibles, donc on définit en fait un volume d'espace des phases tel que $E - \delta E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$. Le postulat fondamental implique que la densité de probabilité est uniforme sur tous les états accessibles, on note $\theta(q, V)$ la fonction égale à 1 si le micro état est compatible avec la contrainte de volume, et 0 sinon. Soit

$$\rho_{E,V,N}(q, p) = \frac{1}{\alpha} \theta(q, V) \delta[E - \mathcal{H}(p)].$$

α est une constante d'intégration obtenue selon :

$$\alpha = \int dq dp \theta(q, V) \delta[E - \mathcal{H}(p)].$$

On a toutefois un problème pour calculer Ω . En effet, il faut trouver l'unité naturelle de volume pour l'espace des phases. Pour que la description classique reste valable, il faut

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}.$$

La taille des cellules élémentaires de l'espace des phases est donc de l'ordre de h . On peut montrer en identifiant les fonctions d'état obtenues dans le cadre quantique et dans le cadre classique que ce volume est précisément h . Dans un espace tridimensionnel, l'espace des phases est un espace de dimension $3N$.

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{\rho_{E, V, N}(p, q)}.$$

Pour calculer $\Omega(q, p)$, on remarque que la fonction $\theta(q, V)$ est factorisable. En effet elle exprime le fait que toutes les particules sont dans le volume V . Donc

$$\theta(q, V) = \prod_i f(\vec{r}_i, V).$$

L'intégrale à calculer se ramène à

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\delta E}{h^{3N}} \int d^3 r_i d^3 p_j \delta \left[E - \sum_j \frac{p_j^2}{2m} \right] \prod_i f(\vec{r}_i, V).$$

L'intégrale de θ sur l'espace des position donne V^N , puisque le domaine accessible est V pour chaque particule.

Reste le terme en $\int d^3 p_j \delta \left[E - \sum_j \frac{p_j^2}{2m} \right]$. Ce n'est autre que la surface d'une hypersphère de rayon $(2mE)^{1/2}$. Et

$\delta E \int d^3 p_j \delta \left[E - \sum_j \frac{p_j^2}{2m} \right]$ est le volume de l'espace des impulsions entre E et $E + \delta E$. Notons D^* le volume de l'hypersphère de rayon $(2mE)^{1/2}$, alors $D^*(E) = \gamma_{3N} \left((2mE)^{1/2} \right)^{3N}$ le volume recherché vaut :

$$\begin{aligned} D(E) &= D^*(E - \delta E) - D^*(E) = \gamma_{3N} \left((2mE - 2m\delta E)^{3N/2} - (2mE)^{3N/2} \right) \\ &= D^*(E) \left[1 - \left(1 - \frac{\delta E}{E} \right)^{3N/2} \right]. \end{aligned}$$

Or, $\frac{3N}{2}$ est très grand, aussi, $\left(1 - \frac{\delta E}{E} \right) \ll 1$, Donc

$$D(E) \sim D^*(E).$$

Or, un peu de calcul intégral donne

$$\gamma_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}$$

Donc

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{3N/2},$$

où Γ est la fonction d'euler. donc $\ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \approx \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$. Donc :

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m E}{3\pi\hbar N} \right) + \frac{3}{2} \right].$$

A partir des postulats de la physique statistique et du dénombrement des micro-états, on retrouve donc les résultats expérimentaux de la thermodynamique.

Conclusion.

On a mis en évidence le passage entre le monde microscopique où l'évolution est réversible, et le monde macroscopique où l'évolution spontanée est irréversible. Le formalisme micro-canonique est toutefois limité aux systèmes isolés, ce qui limite son intérêt dans les calculs de fonctions d'état. En considérant des systèmes reliés à des réservoir imposant un paramètre intensif, on généralise le raisonnement précédent à des systèmes ouverts dans le formalisme Grand-Canonique.